

F00/6892

PCT/JPC0/06892

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

O4.10.00 REC'D 28 NOV 2000

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2000年 2月16日

4

出 顧 番 号 Application Number:

特願2000-037488

出 願 人 Applicant (s):

日本曹達株式会社



PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年11月10日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office





出証番号 出証特2000-3092608

【書類名】

特許願

【整理番号】

2000A01

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】 B41M 5/30

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社

機能製品研究所内

【氏名】

肥高 友也

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社

機能製品研究所内

【氏名】

佐藤、真一

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本曹達株式会社

機能製品研究所内

【氏名】

川上、匡

【特許出願人】

【識別番号】 000004307

【氏名又は名称】 日本曹達株式会社

【代理人】

【識別番号】

100096482

【弁理士】

【氏名又は名称】 東海 裕作

【選任した代理人】

【識別番号】 100113860

【弁理士】

【氏名又は名称】 松橋 泰典

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】

平成11年特許願第282577号

【出願日】 平成11年10月 4日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005256

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9906184

【プルーフの要否】 要



【発明の名称】 フェノール性化合物及びそれを用いた記録材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式[I]

【化1】

$$\begin{array}{c|c}
R^{3} & & \\
P & & \\
R^{4} & & \\
R^{4} & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{5} \\
P^{6} & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{5} \\
P^{6} & \\
\end{array}$$
[I]

[式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、フェニルスルファモイル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファモイル基、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、フェニルカルバモイル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルカルバモイル基を表し、

YはCOまたはNR⁷COを表し、

 \mathbb{R}^7 は水素原子、 $\mathbb{C}_1 \sim \mathbb{C}_6$ アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表し、

mは0または1、2の整数を表し、

nは1~6の整数を表し、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ同一でも相異なっていてもよい。

ただし、YがCOのとき、 R^3 、 R^4 のどちらか一方は水酸基であり、二つが同時に水酸基であることはない。

【請求項2】 発色性染料を含有する記録材料において、一般式 [I]

【化2】

$$\begin{array}{c}
R^{3} \\
R^{4}
\end{array}
\qquad Y - \left(\begin{matrix} R^{1} \\ C \\ R^{2} \end{matrix}\right)_{n} S(O)_{m} - \left(\begin{matrix} R^{5} \\ R^{6} \end{matrix}\right)_{n} R^{6}$$
[I]

[式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 $C_1^{\sim}C_6$ アルキル基、 $C_1^{\sim}C_6$ アルコキシ基、 $C_1^{\sim}C_6$ アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、フェニルスルファモイル基、 $C_1^{\sim}C_6$ アルキルスルファモイル基、ジ $C_1^{\sim}C_6$ アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、フェニルカルバモイル基、 $C_1^{\sim}C_6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C_1^{\sim}C_6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C_1^{\sim}C_6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C_1^{\sim}C_6$ アルキルカルバモイル基を表し、

YはCOまたはNR⁷COを表し、

 \mathbb{R}^7 は水素原子、 \mathbb{C}_1 ~ \mathbb{C}_6 アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表し、

mは0または1、2を表し、

nは1~6の整数を表し、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ同一でも相異なっていてもよい。

ただし、YがCOのとき、R 3 、R 4 のどちらか一方は水酸基であり、二つが同時に水酸基であることはない。

 $YがNR^7COのとき、R^3、R^4、R^5、R^6$ のうち少なくとも一つは水酸基である。] で表わされるフェノール性化合物の少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は新規なフェノール性化合物、およびそれを含有した画像の保存安定性に優れた記録材料に関する。



【従来の技術】

発色性染料と顕色剤との反応による発色を利用した記録材料は、現像定着等の 煩雑な処理を施すことなく比較的簡単な装置で短時間に記録できることから、ファクシミリ、プリンター等の出力記録のための感熱記録紙又は数枚を同時に複写 する帳票のための感圧複写紙等に広く使用されている。これらの記録材料として は、速やかに発色し、未発色部分(以下「地肌」という)の白度が保持され、又 発色した画像の堅牢性の高いものが要望されているが、長期保存安定性の面から 、特に画像の耐光性に優れた記録材料が求められている。そのために、発色性染 料、顕色剤、保存安定剤等の開発努力がなされているが、発色の感度、地肌並び に画像の保存性などのバランスが良く、充分に満足できるものは未だ見出されて いない。

[0003]

本願発明に関連する化合物として特開平2-204091号公報 および特開 平1-72891号公報にフェノール性化合物が顕色剤として開示されているが、更に地肌及び画像の保存性について高い効果を示す優れた記録材料を提供する技術が求められている。また、本願発明に係る化合物に類似する化合物が特開昭 62-10502、特開昭61-27955に記載されているが、これらの用途は農薬であり、顕色剤として必須である水酸基を有していない。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、前記のような従来の記録材料が有する欠点を改善し、発色感度が高く、かつ地肌及び画像の保存性が優れた記録材料を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段》

本発明は一般式 [I]

[化3]

$$\begin{array}{c|c}
R^{3} & & \\
P & & \\
R^{4} & & \\
R^{4} & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
R^{5} \\
P & \\
R^{6}
\end{array}$$
[I]

[式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシ基、 $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基、スルファモイル基、フェニルスルファモイル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファモイル基、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファモイル基、カルバモイル基、フェニルカルバモイル基、 $C_1 \sim C_6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルカルバモイル基、ジ $C_1 \sim C_6$ アルキルカルバモイル基を表し、

YはCOまたはNR⁷COを表し、

 \mathbb{R}^7 は水素原子、 \mathbb{C}_1 ~ \mathbb{C}_6 アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表し、

mは0または1、2の整数を表し、

nは1~6の整数を表し、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ同一でも相異なっていてもよい。

ただし、YがCOのとき、R 3 、R 4 のどちらか一方は水酸基であり、二つが同時に水酸基であることはない。

 $YがNR^7CO$ のとき、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは水酸基である。]で表わされるフェノール性化合物、およびそれらの化合物のうち少なくとも一種を含有することを特徴とする記録材料である。

[0006]

ここで一般式 [I] において、

 R^1 、 R^2 としては水素原子;メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-プチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペースキシル基

、イソヘキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C_1\sim C_6$ アルキル基、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 としては、水素原子、水酸基、カルボキシル基、スルファ モイル基、カルバモイル基、フェニルスルファモイル基、フェニルカルバモイル 基;フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子;メチル基 、エチル基、nープロピル基、イソプロピル基、nーブチル基、sec-ブチル 基、tert‐ブチル基、n‐ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 tert-ペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、1-メチルペンチル 基、2-メチルペンチル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキル基;メトキシ基、エトキシ基、 n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、 $tert-ブトキシ基等のC_1 \sim C_6$ のアルコキシ基;メトキシカルボニル基、エ トキシカルボニル基、プロポギシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基等 の $C_1 \sim C_6$ アルコキシカルボニル基;メチルスルファモイル、エチルスルファモ イル、プロピルスルファモイル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキルスルファモイル基;ジメ チルスルファモイル基、ジエチルスルファモイル基、メチルエチルスルファモイ ル基等の ${\circ}$ C₁ ${\circ}$ C₆アルキルスルファモイル基;メチルカルバモイル基、エチル カルバモイル基、プロピルカルバモイル基等のC₁~C₆アルキルスルカルバモイ ル基;ジメチルカルバモイル基、ジエチルカルバモイル基、メチルエチルカルバ モイル基等の ${\mathbb C}_1 \sim {\mathbb C}_6$ アルキルカルバモイル基を挙げることができ、

 R^7 としては、水素原子;メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、s e c - ブチル基、t e r t - ブチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t e r t - ペンチル基、n-ペキシル基、イソペキシル基、1-メチルペンチル基、2-メチルペンチル基等の $C_1\sim C_6$ アルキル基;置換されていてもよいフェニル基;置換されていてもよいベンジル基を挙げることが出き、該置換基をしては、水素原子、水酸基;フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子;メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-プロピル基、n-プロピル基、n-プロピル基、n-プチル基、n-プチル基、n-プチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ペンチル基、イソペキシル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、n-ペンチル基、イソペキシル基、n-ペンチルス

ル基等の $C_1 \sim C_6$ アルキル基;メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の $C_1 \sim C_6$ のアルコキシ基を挙げることができる。

[0007]

【発明の実施の形態】

本発明で使用する一般式 [I] で表わされる化合物のうち $S(O)_m$ がSの化合物は、

一般式[II]

【化4】

$$\begin{array}{c}
R^{3} \\
Y - \begin{pmatrix} R^{1} \\ C \\ R^{2} \end{pmatrix} X \qquad [II]$$

[式中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、Y、nは前記と同じ意味を表し、Xは塩素原子、 臭素原子等のハロゲン原子を表す]で表わされる化合物と、

一般式[III]

【化5】

$$\mathsf{HS} \overset{\mathsf{R}^5}{\longrightarrow} \mathsf{R}^6$$

[式中、 R^5 、 R^6 は前記と同じ意味を表す]で表わされる化合物とをメタノール等の有機溶媒中、塩基の存在下で反応させることにより得ることができる。

 $S(O)_m$ が、SO、 SO_2 の化合物は、上記方法で得られた化合物を、適した溶媒中で、過酸化水素水またはm-クロロ過安息香酸等の酸化剤で酸化することにより得られる。

[0008]

このようにして合成することができる化合物を第1表、及び第2表に示した。

[0009]

【表101】

		题点(°C)				139-141	166-167	143-146														
		a R	I	H	I	I	T	I	I	I	I	I	Ι	I	Н	I	I	H	Н	H	Ι	
	R, R _B	R	Н	Ŧ	I	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	-reign)
		7	S	SO	202	S	SO	so ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	so ₂	S	SO	20°	S	143
第1费	$\begin{pmatrix} R^1 \\ C \end{pmatrix}_n Z^{-1}$	u	-	1	1	-	1	1	2	2	2	က	3	က	4	4	4	1	1	-	-	
無	0=0	R²	I	H	H	н	Н	I	Н	Н	Ŧ	I	Ŧ	I	T	Έ	Н	I	Н	I	Н	200
		-R	Н	Н	Ŧ	Ξ	Н	I	Н	工	H	Ι	Ξ	Η	Н	Н	Н	Н	Н	н	Η	***
	R AR	R4	Ι	エ	I	I	Н	I	I	Н	I	Ι	H	I	Н	Ŧ	I	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CI	
		R³	2-OH	2-OH	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-OH	2-0H	2-0H	2-OH	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	
		化合物No.	1	2	3	4	2	9	7	8	6	9	1	12	13	14	15	16	11	18	19	

[0010]

【表102】

图点(°C) 5-0H 4-0H 5-0H ኤ 1 4 4 4 년 1 년 1 년 1 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 유 4-0H 4-0H 유-4-0H 유 등 2-0H 2-0H 유등 4-0H **"** SO SO SO₂ SO SO SO s os **SO**₂ 7 S ⊆ F F CH3 |ਸੂ 2 エ I エ エ ェ CH₃ र्ग से हैं g. H ਤੂੰ ਤ 'n エエ 모 I I I ェ エエ エ I エエ ェ I エ 4-0CH₃ 5-0CH₃ 4-0CH₃ 5-0CH₃ 4-0CH₃ **南南南** で で む む む む む む む む む む む む む む む I ₹. I エ I I 2-0H 2-0H 수 수 수 수 수 2-OH 2-0H ď 化合物No.

[0011]

【表103】

融点(°C)																		189-192	_					
R	5-CH ₃	5-CH ₃	5-CH ₃	4-0H	4-0H	4 -0Н	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	I	I	ェ	Ŧ	Ŧ	I	I	I	Ι	Ŧ	Τ	Ŧ
æ.	2-0H	2-0H	2-0H	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CI	3-CI	3-CI	2-CH ₃	2-CH ₃	2-CH ₃	н	I	I	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H
7	S	SO	20 ²	တ	so	₂ 08	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂
ء	-	-	. —	-	-	Ţ	1	#	4	1	ı	1,	1	1	-	1	-	1	2	2	2	3	က	က
R ²	I	Ξ	Ŧ	Ŧ	Ŧ	Ŧ	Н	H	1	H	Ŧ	ŀļ	Н	H	н	Н	æ	Œ	Ŧ	Н	I	Ŧ	Ŧ	Ĥ
Έ.	Ξ	Ξ	Ξ	Ξ	I	Ξ	H	Н	H	Н	H	H	Ξ	Ξ	H	H	Н	ı	H	Н	Н	Ŧ	Н	Н
R⁴	I	I	Ξ	I	I	I	I	I	н	Ŧ	I	I	I	I	Ŧ	I	Ι	I	I	I	I	I	I	I
, L	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-0H	3-OH	3-0H	3-0H	3-0H
化合物No.	43	44	45	46	47	48	49	20	21	25	53	54	55	56	57	58	59	90	91	62	63	84	65	99

[0012]

【表104】

图点(°C) 4-0H 5-0H 5-0H 4-0H ሚ 피피피피피피피피피피피피피피 III 4 유 유 유 4-0H 4-0H 4-0H 1 4 4 4 4 4 4 4 4 4-0H 4-0H 4-0H 4-9H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 2-0H 2-0H 2-0H 2-0H 2-0H SO 202 SO₂OS 20°2 SO₂ S SO₂ SO လူလွ S S 4 4 5 4 ਝੌ CH₃ **Z** ェ 피피 I I I I I I I I £ F OH3 CH3 СН3 CH3 ਜੁ III ココココエ エ I <u>_</u> I エ エ エエエエ 4-0CH₃ 4-0CH₃ 4-0CH₃ 5-CH₃ 5-CH3 5-CH3 2 C C エエエエエエエエニ 3-0H 유무무 3-0H 유등등 3-0H 유 3-0H 3-0H 3-0H 3-0H 3-0H 유 3-0H 3-0H 3-0H r. 化合物No.

[0013]

【表105】

194-197 167-169 212-214 题点(°C) 5-OH 5-CH3 5-CH3 4-0H 4-OH 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H å エエエエ I Ĭ Ţ 3-CH₃ 2-CH₃ 2-CH₃ 2-GH₃ 2-0H 2-0H 3-CH₃ 4-0H 2-0H 포 포 포 <u>수 수 수</u> 4-0H 4-0H 4-0H **2** SO SO 2 202 3 3 _ **Z** I I I TITIT I I Œ ェ ~ エエ I I I I エエ II. I I Đ, I, ₹ I I 工 I I I I Œ: I 3-0H 3-0H 3-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 3-0H 3-OH 3-OH 3-0H 3-0H 3-0H 3-0H 3-0H 3-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 化合物No. 8 112

[0014]

第1数(りがが)

【表106】

第1報(つづき)

融点(°C)																							
R [®]	ェ	Н	Ŧ	Н	Н	н	Н	н	Η	н	H	I	I	Ξ	Ξ	I	I	I	I	I	Ξ	I	Ŧ
R°	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H
Z	SO ₂	S	SO	SO2	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S
د	ဗ	4	4	4	4	4	4	1	-	-	-	1	1	1	-	1	1	1	ı	1	1	1	-
R^2	I	Н	Η	Н	Н	H	I	Ŧ	Ξ	Ŧ	Ŧ	H	I	H	Ŧ	Н	H	I	Н	H	H	H	СН3
æ	I	I	Н	H	Ξ	I	Ξ	I	Ξ	Ξ	Ŧ	H	I	Ή	Ξ	I	Н	I	H	Ŗ S	OH3	CH3	СН3
₽.	I	I	I	Ξ	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	Ŧ	H	Ι	π
ER.	4-OH	4-0H	4-OH	4-0H	2-CH ₃	2-CH ₃	2-CH ₃	3-СН	3-CH ₃	3-CH ₃	3-CI	3-CI	3-CI	3-Br	3-Br	3-Br	3-СН3	3-CH3	3-CH ₃	4-ÒH	4-0H	4-0H	4-0H
化合物No.	114	115	118	117	118	119	120	121	122	123	124	125	128	127	128	129	130	131	132	133	134	135	136

[0015]

【表107】

图示(°C) 5-0H 5-CH₃ 5-CH₃ 5-CH₃ 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H ď 2-0H 3-CH₃ 3-CH₃ 3-CH3 2-CH₃ 2-CH₃ 2-0H₃ 4-0H 2-0H 2-0H 2-0H 2-0H <u>ဂ</u> ဗ 3-C SO₂ လွှဲလွ SO₂ **SO**2 S S S S S S SO₂ တ္တ တ္တ 第1数(りがが) £ **Z** I 江 Ţ, I TI CH3 Ē I I I I II I I I I Ŧ T T Ŧ ェ 工比 エーエーエー TITITIT ₹. エ I エエ エ ェ エエエ 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 수 수 수 유 수 수 4-0H ፚ 化合物No. 145 148 137 138 143 143 143 143 143 143 148 149 5 5 5 5 5 154 155 147 156

[0016]

【表201】

		融点	152-153	208-210	188-189																
		E C	エ	Ŧ	Ŧ	エ	푀	I	수-	4-0H	4-0H	5-0H	5-OH	5-0H	4-OH	4-OH	유-	4-0H	4-0H	4-OH	5-OH
	ر د د	R⁵	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-CH ₃						
	K. R.	7	S	SO	SO2	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	SO	SO ₂	S	so	SO ₂	လ	SO	80%	S
		٤	1	1	1	2	2	2	1	1	1	1	1	1	-	1	1	1	1	1	-
	(-\frac{A}{2}, \frac{A}{2}	'n	Ξ	н	I	포	I	H	н	Η	I	I	Η	H	I	Τ	Н	н	I	Н	Τ
ś		ī	Ξ	Η	I	Н	Η	ェ	I	Н	I	Ξ	Н	I	Ŧ	I	I	I	I	ェ	Ξ
Ř	~~_≤ - - - - -	۳	I	H	Ŧ	Ŧ	Ŧ	I	H	I	I	Ξ	Ŧ	н	Ŧ	I	Ŧ	Ŧ	I	I	T
		ţ.	Ŧ	T	Ξ	H	Η	I	I	I	I	T	I	I	н	Ι	I	I	I	I	I
	κ <u>κ</u>	R.	工	I	Ξ	I	I	I	I	I	Ι	I	I	I	I	I	T	I	I	I	Ŧ
		化合物No.	157	158	159	160	161	162	163	164	165	166	167	168	169	170	171	172	173	174	175

[0017]

【表202】

第2数(しびき)

	āc	ŢZ.	۳ ا	ፚ	E	7	gr.	ي م	配点
I	I	エ	Ι	ェ	-	တ္တ	2-CH3	2-0H	
Н	Н	I	I	H	1	SO ₂	2-CH ₃	5-0H	
I	Η	СН³	I	Η	1	S	4-0H	ェ	
Τ	Η	CH3	I	I	1	SO	4-0H	I	
I	I	CH3	Ι	I	1	SO ₂	4-0H	I	
2-CH ₃	I	Ŧ	Ŧ	H	1	S	4-0H	H	
2-CH ₃	Ι	н	Ĥ	H	1	os	4-0H	Н	
2-CH ₃	Ι	I	Н	Ħ	1	2OS	4-0H	н	
3-CH3	I	Ι	Н	Ή	1	S	4-0H	I	â
3-CH ₃	Ι	I	н	Н	1	SO	4-0H	I	,
3-CH ₃	I	I	Н	Η	1	SO ₂	4-0H	I	
4-CH ₃	ェ	н	T	Ŧ	-	တ	40H	I	
4-CH ₃	エ	I	H	Н	-	os	4-0H	H	
4-CH ₃	Ι	I	Н	I	-	SO_2	4-0H	Н	
4-CI	I	I	Н	Н	1	S	4-0H	I	
4-CI	н	Н	I	I	1	SO	4-0H	Ŧ	
4-CI	I	H	æ.	I	1	SO_2	4-0H	I	
4-Br	I	I	H	Ι	1	S	4-0H	I	
4-Br	I	Ξ	H	H	1	os	4-0H	Ŧ	
4-Br	Ι	Ŧ	H	I	1	SO_2	4-0H	I	
2-0CH ₃	I	エ	Ĥ.	Τ	1	S	4-0H	I	
2-0CH ₃	I	I.	13	H	-	os	4-0H	I	

[0018]

【表203】

第2数(しづき)

化合物No.	gr.	ğ	R,	Ţ.	R²	ď	Z	R	R ⁸	融点
198	2-0CH ₃	I	Ξ	Ξ	Ξ	-	SO,	4-0H	Ŧ	
199	3-0CH3	Ξ.	Ξ	Н	Н	1	S	4-0H	Н	86-87
200	3-0CH ₃	I	ェ	Н	H	1	0S	4-0H	Ξ	
201	3-0CH ₃	I	I	Н	I	1	² 08	4-0H	Н	
202	4-0CH ₃	I	Ι	н	н	1	S	4-0H	Ι	
203	4-0CH ₃	Ξ	Ξ	Н	I	1	os	4-0H	I	
204	4-0CH ₃	I	Ι	Н	I	1	^z OS	4-0H	I	
202	2-CO ₂ CH ₃	I	I	Н	I	1	S	4-0H	ェ	
206	2-CO ₂ CH ₃	I	Ŧ	Н	н	1	80	4-0H	I	
207	2-CO ₂ CH ₃	I	Ξ	Н	I	-	SO2	4-0H	Ξ	
208	3-CO2CH3	I	Ι	Н	Ŧ	1	S	4-0H	Ŧ	
209	3-CO2CH3	Ξ	Ξ	Н	Н	1	SO	4-0H	Ξ	
210	3-CO2CH3	I	Ŧ	Н	Н	1	SO_2	4-0H	Ή	
211	4-CO ₂ CH ₃	I	T	Н	I	1	S	4-0H	I	
212	4-CO ₂ CH ₃	ェ	I	Н	H	1	SO	4-0H	I	
213	4-CO ₂ CH ₃	Ŧ	H	I	Ξ	1	SO2	유-8	Ŧ	
214	3-CO2CH2CH3	I	Ŧ	н	Ξ	1	တ	4-OH	I	
215	3-CO2CH2CH3	Ŧ	Н	Н	I	1	SO	4-0H	I	
216	3-C02CH2CH3	Ξ	I	н	I	-	SO ₂	4-0H	I	
217	4-CO2CH2CH3	H	I	Ξ	Τ	-	S	4-0H	I	169-170
218	4-CO ₂ CH ₂ CH ₃	Н	Ŧ	I	Ξ	-	SO	4-0H	Ŧ	

[0019]

【表204】

第2聚(しびぎ

	4-CO ₂ CH ₂ CH ₃ 2-CO ₂ H 2-CO ₂ H 3-CO ₂ H 3-CO ₂ H 4-CO ₂ H	x x x x x x x x		x x x x x x	IIII		SO ₂	4-0H	ıπ	
220 222 222 223 224 225	2-CO ₂ H 2-CO ₂ H 3-CO ₂ H 3-CO ₂ H 4-CO ₂ H	x x x x x x x x		x x x x :	エエエ	-	S	7-7	I	
221 222 223 224 225	2-CO ₂ H 2-CO ₂ H 3-CO ₂ H 3-CO ₂ H 4-CO ₂ H	x x x x x x		IIII:	エエ					
222 223 224 225	2-CO ₂ H 3-CO ₂ H 3-CO ₂ H 4-CO ₂ H	x x x x x x		x x x :	I	1	SO	4-0H	H	
223 224 225	3-CO ₂ H 3-CO ₂ H 4-CO ₂ H	x x x x x	I I I I I I	I I		1	SO ₂	4-0H	I	
224	3-CO ₂ H 3-CO ₂ H 4-CO ₂ H	I I I I I	x x x x	Ξ:	I	1	S	4-0H	I	
225	3-CO ₂ H 4-CO ₂ H	I I I	x x x	-	Н	1	SO	4-0H	エ	
000	4-CO ₂ H	II:	エエエ	r	Ŧ	1	s0 ₂	4-0H	т	
222		Ξ:	T	エ	Ŧ	-	S	4-0H	Τ	235-237
227	4-CO2H	-	I	I	I	1	SO	4-0H	エ	
228	4-CO ₂ H	I	-	I	I	1	SO ₂	4-0H	I	
229	3-CONHCH3	Ŧ	I	I	Ŧ	-	S	4-0H	I	
230	3-CONHCH3	I	H	н	Н	ı	SO	4-0H	I	
231	3-CONHCH ₃	Ξ	I	ェ	I	1	SO_2	4-0H	ェ	
232	4-CONHPh	T	Ξ	I	Н	-	S	4-0H	Ŧ	
233	4-CONHPh	I	I	Τ	Ξ	-	SO	유	푀	
234	4-CONHPh	I	Н	I	Τ	-	SO ₂	유-유	Ŧ	
	3-CON(CH ₃) ₂	ェ	H	I	I		S	4-0H	Ŧ	
	3-CON(CH ₃) ₂	I	н	I	I	-	SO	4-OH	I	
237	3-CON(CH ₃) ₂	Ξ	Н	I	Ŧ	-	SO ₂	4-0H	Ŧ	
238	2-SO ₂ NH ₂	I	Н	I	I	-	တ	4-OH	Ŧ	
239	2-SO ₂ NH ₂	Ξ	Н	I	н	-	SO	4-0H	I	
240	2-SO ₂ NH ₂	Τ	н	Ŧ	ェ	-	SO ₂	유-6	ᆂ	
241	3-SO ₂ NH ₂	H	I	I	Ŧ	-	S	4-9H	Ŧ	
242	3-SO ₂ NH ₂	I	H	I	Ξ	-	SO	4-OH	푀	

[0020]

【表205】

第2数(しむむ

融点		207-211						203-205			176-179													
R ⁸	I	I	I	I	ェ	I	·	Ŧ	Ξ	I	I	Ŧ	I	I	I	I	Ŧ	Ŧ	I	I	Ŧ	Ŧ	ᄑ	I
R°	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-OH	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	4-0H	Ŧ	エ	Ŧ	₽-6 H	4-0H
7	SO ₂	S	0S	so,	S	SO	SO ₂	S	os	802	S	80	202	S	os	² 08	S	SO	so,	S	os	SO ₂	S	SO
ء	-	-	1	-	-	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	1	1	-	 -	-	-	-
Ž,	I	H	H	I	I	I	H	I	H	н	Ξ	H	I	I	I	Ŧ	H	H	H	Н	Ŧ	Н	Η	I
Ē	I	н	Ŧ	H	Ŧ	Н	Ŧ	Ŧ	Н	Н	Ξ	H	I	Н	Ξ	Ŧ	н	Ŧ	Ξ	I	Η	Ŧ	Н	Ξ
æ	I	I	Ŧ	H	I	I	Ŧ	£	P	준	Ŧ	Ξ	I	Ŧ	Ŧ	Ŧ	Ŧ	I	I	Ŧ	I	I	cH3	ć K
ţr.	Ξ	Ξ	Ι	x	Ξ	I	I	I	Ξ	I	I	I	I	4-CH3	4-CH ₃	4-CH ₃	4-0CH ₃	4-0CH ₃	4-0CH ₃	I	I	I	I	Ŧ
Ţ.	3-SO ₂ NH ₂	4-SO ₂ NHPh	4-SO ₂ NHPh	4-SO ₂ NHPh	T	I	Ι	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H	2-0H			
化合物No.	243	244	245	246	247	248	249	250	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	282	263	264	265	266

[0021]

【表206】

雷斯

수 수 수 유 수 수 유 수 수 4-0H 4-OH 4-0H 4-0H 4-0H 4-OH 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 4-0H 1-0-4-OH エエ エエエ ď I I I エエ I 第2数(つづき) <u></u> エエエエ 원론 본 지 고 고 고 고 고 고 고 고 있 있 일 된 된 도 고 고 고 고 'n 4-CH₃ 4-CH₃ x|x|x|x|x|x|x|x|x|x|x|x|x|x エココエココエエ 3-OH 유 유 유 유 유 ď 化合物No.

[0022]

【表207】

電子 ž エーエーエーエーエーエーエーエーエーエー 4-0H **2**2 I S SO₂ ď I ď エーエーエーエ (3-OH)Ph (3-0H)Ph(3-OH)Ph र्श री ही ही है ď ď エ|エ|エ|エ|エ|エ|エ|エ|エ 4-0H - OH 유유 유 유 유 化合物No. 291 292 293 294 295 296 296 300 300 301 303 303

第2表(つづき)

[0023]

以下、具体的に実施例をあげて発明の詳細について述べるが、必ずしもそれだ

けに限定されるものではない。

[0024]

実施例1

撹拌機、温度計を備えた200mlの4ロフラスコに4ーメルカプトフェノール10.0g(79.4mmol)、水酸化カリウム5.3g(80.4mmol)、メタノール100mlを常温で添加した。水酸化カリウムが溶解したのを確認後、内温を10℃まで冷却し2´ーヒドロキシフェナシルブロミド16.9g(78.6mmol)を添加し、常温で3時間撹拌した。反応終了後、メチルイソブチルケトン(以下MIBK)で抽出し、減圧下でMIBKを留去し、トルエンで再結晶して2´ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン 19.0gを得た。収率は93%、融点は139-141℃であった。

[0025]

実施例2

2´ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトフェ ノンの合成(化合物No.5)

撹拌機、温度計を備えた100mlの4ロフラスコに2´ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノン6.0g(23.1mmol)、酢酸50mlを常温で添加した。この溶液に30%過酸化水素水2.8g(24.7mmol)を添加し、常温で12時間撹拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、MIBKで抽出した。MIBK層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でMIBKを留去し、酢酸エチルで再結晶して2´ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトフェノン 4.5gを得た。収率は71%、融点は166-167℃であった

[0026]

実施例3

2'-ヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) アセトフェノンの合成(化合物<math>No.6)

撹拌機、温度計を備えた100mlの4ロフラスコに2´ーヒドロキシー2ー (4-ヒドロキシフェニルチオ) アセトフェノン6.0g(23.1mmol)、クロロホルム50mlを常温で添加した。この溶液に75%mークロロ過安息香酸11.2g(48.5mmol)を常温で少量づつ添加し、4時間撹拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、クロロホルムで抽出した。クロロホルム層を炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でクロロホルムを留去し、トルエンで再結晶して2´ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン 5.0gを得た。収率は74%、融点は143-146℃であった。

[0027]

実施例4

4'-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルチオ) アセトフェノンの合成 (化合物No. 106)

 $2^{'}$ ーヒドロキシフェナシルブロミドを $4^{'}$ ーヒドロキシフェナシルブロミド に変えた以外は実施例1 と同様に反応及び処理を行い、 $4^{'}$ ーヒドロキシー2 ー (4 ーヒドロキシフェニルチオ) アセトフェノン 1 7. 5 g を得た。収率は8 6%、融点は1 9 4 - 1 9 7 $\mathbb C$ であった。

[0028]

実施例5

4 '-ヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルフィニル) アセトフェ ノン(化合物No. 107)

 $2^{'}$ ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを $4^{'}$ ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンに変えた以外は実施例2と同様にして、 $4^{'}$ ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトフェノン4. 8 g 得た。収率7 5 %。融点:1 6 7 -1 6 9 $\mathbb C$ 、

[0029]

実施例6

4 ´ーヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノンの合成(化合物No. 108)

 2^{\prime} ーヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンを 4^{\prime} ーヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトフェノンに変えた以外は実施例3と同様にして、 4^{\prime} ーヒドロキシー2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン 5.4gを得た。収率は80%、融点は212-214であった。

[0030]

実施例7

2'-(4-ヒドロキシフェニルチオ) アセトアニリドの合成(化合物No.157)

撹拌機、温度計を備えた200mlの4口フラヌコに4ーメルカプトフェノール10.0g(79.4mmol)、水酸化カリウム5.3g (80.4mmol)、メタノール100mlを常温で添加した。水酸化カリウムが溶解したのを確認後、内温を10℃まで冷却し2′ークロロアセトアニリド13.3g(78.6mmol)を添加し、常温で3時間撹拌した。反応終ず後、MIBKで抽出し、減圧下でMIBKを留去し、MIBKとトルエンの混合溶媒で再結晶して2′ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトアニリド 16.7gを得た。収率は82%、融点は152-153℃であった。

[0031]

実施例8

 $2^{\prime}-(4-$ ビドロキシフェニルスルフィニル) アセトアニリドの合成(化合物No.158)

撹拌機、温度計を備えた100mlの4口フラスコに2′ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)アセトアニリド6.0g(23.2mmol)、酢酸50mlを常温で添加した。この溶液に30%過酸化水素水2.8g(24.7mmol)を添加し、常温で12時間撹拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、MIBKで抽出した。MIBK層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム

水溶液で洗浄後、減圧下でMIBKを留去し、MIBKで再結晶して 2'-(4-1) ーヒドロキシフェニルスルフィニル)アセトアニリド 5.9 g を得た。収率は 93%、融点は 208-210 であった。

[0032]

実施例9

2'-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル) アセトアニリドの合成(化合物 No. 159)

撹拌機、温度計を備えた100m1の4口フラスコに2′-(4-ヒドロキシフェニルチオ)アセトアニリド6.0g(23.2mmo1)、酢酸50m1を常温で添加した。この溶液に30%過酸化水素水5.6g(49.4mmo1)を添加し、常温で4時間撹拌した後、100℃で5時間撹拌した。反応終了後、ジメチルスルフィド0.5gを添加し、MIBKで抽出した。MIBK層を数回水洗し、炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、減圧下でMIBKを留去し、MIBKで再結晶して2′-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトアニリド5.8gを得た。収率は86%、融点は188-189℃であった。

[0033]

本発明は発色性染料を使用する記録材料ならばどの様な用途にも使用でき、例えば感熱記録材料または感圧複写材料等に利用することができる。

本発明を感熱記録紙に使用する場合には、既知の画像保存安定剤、顕色剤の使用方法と同様に行えばよく、例えば、本発明の化合物の微粒子および発色性染料の微粒子のそれぞれをポリビニルアルコールやセルロールなどの水溶性結合剤の水溶液中に分散された懸濁液を混合して紙等の支持体に塗布して乾燥することにより製造できる。

[0034]

発色性染料に対する一般式 [I] 表される化合物の使用割合は、発色性染料 1 重量部に対して、一般式 [I] 表される化合物が 1~10重量部、好ましくは 1 .5~5重量部である。

本発明の記録材料の中には、発色性染料並びに、一般式 [I] で表される化合物以外に公知の顕色剤、画像安定剤、増感剤、填料、分散剤、酸化防止剤、減感

剤、粘着防止剤、消泡剤、光安定剤、蛍光増白剤等を必要に応じ1種または2種 以上含有させることができる。

[0035]

これらの薬剤は、発色層中に含有せしめてもよいが、多層構造からなる場合には、例えば保護層等任意の層中に含有せしめてもよい。特に、発色層の上部および/または下部にオーバーコート層やアンダーコート層を設けた場合、これらの層には酸化防止剤、光安定剤などを含有することができる。さらに、酸化防止剤、光安定剤は必要に応じマイクロカプセルに内包するかたちで、これらの層に含有させることができる。

[0036]

本発明の記録材料に使用される発色性染料としては、フルオラン系、フタリド系、ラクタム系、トリフェニルメタン系、フェノチアジン系、スピロピラン系等のロイコ染料を挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、酸性物質である顕色剤と接触することにより発色する発色性染料であれば使用できる。また、これらの発色性染料は単独で使用し、その発色する色の記録材料を製造することは勿論であるが、それらの2種以上を混合使用することができる。例えば赤色、青色、緑色の3原色の発色性染料または黒発色染料を混合使用して真に黒色に発色する記録材料を製造することができる。

[0037]

これらの染料のうち、フルオラン系のものを例示すれば、

- 3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、
- 3-ジブチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン、
- 3 (N-メチル-N-プロピルアミノ) 6-メチル-7-アニリノフルオラン、
- - 3 ジエチルアミノ-7- (o-クロロアニリノ) フルオラン、

- 3-ジブチルアミノ-7-(o-クロロアニリノ)フルオラン、
- 3-(N-エチル-p-トルイジノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン

[0038]

- 3-ピロリジノー6-メチルー7-アラリノフルオラン、
- 3-ピペリジノー6-メチルー7-アラリノフルオラン、
- 3-ジメチルアミノ-7-(m-トリフロロメチルアニリノ)フルオラン、
- 3-ジペンチルアミノー6-メチルー7-アニリノフルオラン、
- - 3-ジブチルアミノ-7-(o-フロロアニリノ)フルオラン、
 - 3-ジエチルアミノベンゾ [a] フルオラン、
 - 3-ジメチルアミノー6-メチルー7-クロロフルオラン、
 - 3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-ジベンジルアミノフルオラン、
 - 3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、
 - 3-ジエチルアミノ-5-クロロフルオラン、
 - $3-\Im$ エチルアミノー $6-(N, N'-\Im$ ベンジルアミノ) フルオラン、
 - 3,6ードメトキシフルオラン
- 2, 4-ジメチルー6-(4-ジメチルアミノフェニル) アミノフルオラン等が挙げられる。

[0039]

また、近赤外吸収染料としては、

- $3, 3-\forall x (2-(4-\forall x)+n) = 2-(4-x)+2$ x=n) $\forall x=n$
 - 3, 6, 6'-トリス(ジメチルアミノ)スピロ[フルオレン-9, 3'-フ

タリド〕等が挙げられる。

その他、3, 3-ビス(4'-ジェチルアミノフェニル)-6-ジェチルアミノフタリドなども挙げられる。

[0040]

前記の顕色剤としては、ビスフェノールA、4,4′-secーブチリデンビ スフェノール、4, 4′ーシクロヘキシリデンビスフェノール、2, 2ージメチ ルー3,3ービス(4ーヒドロキシフェニル)ブタン、2,2′ージヒドロキシ ジフェニル、ペンタメチレンービス(4 -ヒドロキシベンゾエート)、2.2-ジメチルー3, 3ージ(4ーヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2ージ(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン等のビスフェノール化合物、安息香酸亜鉛、4-ニトロ安息香酸亜鉛等の安息香酸金属塩、4-(2-(4-メトキシフェニルオ キシ)エチルオキシ)サリチル酸などのサリチル酸類、サリチル酸亜鉛、ビス〔 4- (オクチルオキシカルボニルアミノ) -2-ヒドロキシ安息香酸) 亜鉛等の サリチル酸金属塩、4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン、2, 4' -ジ ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ヒドロキシ-4'-メチルジフェニルスル ホン、4-ヒドロキシー4'-イソプロポキシジフェニルスルホン、4-ヒドロ キシー4'ーベンジルオキシジフェニルスルホン、4ーヒドロキシー4'ーブト キシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシ-3,3'-ジアリルジフェ ニルスルホン、3,4ージヒドロキシー4′ーメチルジフェニルスルホン、4, 4' ージヒドロキシー3, 3', 5, 5' ーテトラブロモジフェニルスルホン等 のヒドロキシスルホン類、4-ヒドロキシフタル酸ジメチル、4-ヒドロキシフ タル酸ジシクロヘキシル、4-ヒドロキシフタル酸ジフェニル等の4-ヒドロキ シフタル酸ジエステル類、2-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン等のヒド ロキシナフトエ酸のエステル類、ヒドロキシアセトフェノン、pーフェニルフェ ノール、4-ヒドロキシフェニル酢酸ベンジル、p-ベンジルフェノール、ハイ ドロキノンーモノベンジルエーテル、更にトリブロモメチルフェニルスルホン等 のトリハロメチルスルホン類、4, 4['] ービス(pートルエンスルホニルアミノ カルボニルアミノ)ジフェニルメタン等のスルホニルウレア類、テトラシアノキ ノジメタン類、 2, 4-ジヒドロキシー 2′ーメトキシベンズアニリド、または

式 [IV]、

【化6】

$$HO$$
 $-SO_2$ $-SO_2$

で表わされるジフェニルスルホン架橋型化合物もしくはそれらの混合物等を挙げることができる。

[0041]

画像安定剤としては、4ーベンジルオキシー4′ー(2ーメチルグリシジルオキシ)ージフェニルスルホン、4,4′ージグリシジルオキシジフェニルスルホン、などのエポキシ基含有ジフェニルスルホン類、1,4ージグリシジルオキシベンゼン、4ー(αー(ヒドロキシメチル)ベンジルオキシ)ー4′ーヒドロキシジフェニルスルホン、2ープロパノール誘導体、サリチル酸誘導体、オキシナフト工酸誘導体の金属塩(特に亜鉛塩)、その他水不溶性の亜鉛化合物等を挙げることができる。

[0042]

増感剤としては例えば、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、ベンズアミド、ステアリン酸アニリド、アセト酢酸アニリド、チオアセトアニリド、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ジ(4-メチルベンジル)、シュウ酸ジ(4-クロロベンジル)、フタル酸ジメチル、テレフタル酸ジメチル、テレフタル酸ジベンジル、イソフタル酸ジベンジル、ビス(1- ボーブ・ローンジアミン、カルボグール、2、3ージーmートリルブタン、4・インチルフェニルスルボンのジェーテル、ジフェニルアミン、カルバグール、2、3ージーmートリルブタン、4ーベンジルビフェニレンジアミン、メチルビフェニル、1- ボージーア・フェニル、1- ボージー・フェール、1- ボージー・フェニル、1- ボージー・フェニル、1- ボージー・フェニル、1- ボージー・フェニル、1- ボージー・フェニル、1- ボーブ・フェニル、1- ボーブ・カーフェニル、1- ボーブ・フェニル、1- ボーブ・カーフェニル、1- ボーブ・フェニル、1- ボーブ・フェニル 1- ボーブ・フェール 1- ボーブ・フェール 1- ボーブ・フェール 1- ボーブ・フェール 1- ボール 1- ボーブ・フェール 1-

1-ヒドロキシーナフトエ酸フェニル、2-ナフチルベンジルエーテル、4-メチルフェニルービフェニルエーテル、2, 2-ビス(3, 4-ジメチルフェニル)エタン、2, 3, 5, 6-テトラメチル-4'-メチルジフェニルメタン等を挙げることができる。

[0043]

填料としては、シリカ、クレー、カオリン、焼成カオリン、タルク、サテンホワイト、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、プラスチックピグメントなどが使用できる。特に本発明の記録材料ではアルカリ土類金属の塩が好ましい。さらに炭酸塩が好ましく、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどが好適である。填料の使用割合は、発色染料1重量部に対して0.1~15重量部、好ましくは1~10重量部である。また、上記その他の填料を混合して使用することも可能である。

[0044]

分散剤としては、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム等のスルホコハク酸エステル類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリルアルコール硫酸エステルのナトリウム塩、脂肪酸塩等を挙げることができる。

[0045]

酸化防止剤としては 2 、 2 、 2 、 2 、 2 、 4 、

[0046]

減感剤としては脂肪族高級アルコール、ポリエチレングリコール、グアニジン 誘導体等を挙げることができる。 粘着防止剤としてはステアリン酸、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、カルナウバワックス、パラフィンワックス、エステルワックス等を例示することができる。

[0047]

光安定剤としては、フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニルサ リシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのサリチル酸系紫外線吸収 剤、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-メトキシベン ゾフェノン、2-ヒドロキシー4-ベンジルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロ キシー4-オクチルオキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシー4-ドデシルオキ シベンゾフェノン、2,2′ージヒドロキシー4-メトキシベンゾフェノン、2 **, 2′ージヒドロキシー4, 4′ージメトキシベンゾフェノン、 2ーヒドロキシ** - 4 - メトキシ- 5 - スルホベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤 、2-(2′-ヒドロキシ-5′-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2′ーヒドロキシー5′ーtertーブチルフェニル)ベンゾトリアゾール、 2-(2'-1)トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチ ルフェニル) -5-クロロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3' , 5′ージーtert-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール、2 -(2'-ヒドロキシ-3',5'-ジ-tert-アミルフェニル) ベンゾトリアゾール、2- [2′-ヒドロキシー3′- (3″, 4″, 5″, 6″ーテト ラヒドロフタルイミドメチル)-5′ ーメチルフェニル] ベンゾトリアゾール、 2- (2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル) ベンゾトリアゾ -ル、2 - (2' -ヒドロキシ-3', 5' -ビス (α, α -ジメチルベンジル **)フェニル]-2H-ベンゾトリアゾール、2-(2′ -ヒドロキシー3′ -ド** デシルー5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2′ーヒドロキシ -3′ーウンデシルー5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2ー(2′ ーヒドロキシー3′ーウンデシルー5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール 、2-(2′-ヒドロキシー3′-トリデシルー5′-メチルフェニル)ベンゾ トリアゾール、2-(2'-ヒドロキシー3'-テトラデシルー5'-メチルフ

ェニル) ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3'-ペンタデシルー 5′ーメチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2′ーヒドロキシー3′ー ヘキサデシル-5′ーメチルフェニル)ヘンゾトリアゾール、2-〔2′ーヒド ロキシー4′-(2″-エチルヘキシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール 、2-〔2′-ヒドロキシー4′-(2″-エチルヘプチル)オキシフェニル〕 ベンゾトリアゾール、2-〔2′-ヒドロキシ-4′-(2″-エチルオクチル **)オキシフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2′-ヒドロキシ-4′-(2** ″ープロピルオクチル)オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、2ー〔2.-ヒ ドロキシー4′ー(2″ープロピルヘプチル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾ ール、2-〔2′-ヒドロキシ-4′-(2″-プロピルヘキシル)オキシフェ ニル] ベンゾトリアゾール、2- [2'-ヒドロキシ-4'-(1"-エチルへ キシル)オキシフェニル]ベンゾトリアゾール、2-「2'ーヒドロキシー4' -(1''-x+y) ー (x+y) ー (x+y) ー (x+y) ー (x+y) ー (x+y) ー (x+y)ーヒドロキシー4′ー(1′ーエチルオクチル)オキシフェニル〕ベンゾトリア ゾール、2-[2'-ヒドロキシー4'-(1"-プロピルオクチル)オキシフ ェニル] ベンゾトリアゾール、2-[2'-ヒドロキシー4'-(1"-プロピ ルヘプチル)オキシフェニル〕ベンゾトリアゾール、2-〔2′ーヒドロキシー 4′-(1″-プロピルヘキシル) オキシフェニル] ベンゾトリアゾール、ポリ エチレングリコールとメチルー3ー〔3-tert-ブチルー5-(2H-ベン ゾトリアゾールー2-イル)-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネートとの縮 合物などのベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、2′-エチルヘキシル-2-シ アノー3,3-ジフェニルアクリレート、エチルー2-シアノー3,3-ジフェ ニルアクリレートなどのシアノアクリレート系紫外線吸収剤、ビス(2,2,6 , 6-テトラメチル-4-ピペリジル) セバケート、コハク酸ービス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル) エステル、2-(3, 5-ジーter t-ブチル)マロン酸-ビス(1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリ ジル)エステルなどのヒンダードアミン系紫外線吸収剤などを挙げることができ る。

[0048]

蛍光染料としては、以下のものが例示できる。

4, 4' -ビス〔2-アニリノー4-(2-ヒドロキシエチル)アミノー1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ)スチルベンー2, 2' -ジスルホン酸=二ナトリウム塩

4, 4' ービス〔2 - アニリノー 4 ービス(ヒドロキシエチル)アミノー 1, 3, 5 ートリアジニルー 6 ーアミノ)スチルベンー 2, 2' ージスルホン酸 = 二ナトリウム塩

4,4'ービス〔2-メトキシー4-(2-ヒドロキシエチル)アミノー1,3,5-トリアジニルー6-アミノ)スチルベンー2,2'ージスルホン酸=二ナトリウム塩

4,4'-ビス〔2-メトキシ-4-(2-ヒドロキシプロピル)アミノ-1 ,3,5-トリアジニル-6-アミノ)スチルベン-2,2'-ジスルホン酸= ニナトリウム塩

4, 4' ービス〔2-mースルホアニリノー4ービス(ヒドロキシエチル)アミノー1, 3, 5ートリアジニルー6ーアミノ〕スチルベンー2, 2' ージスルホン酸=二ナトリウム塩

4-[2-p-スルホアニリノ-4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノー1,3,5-トリアジニルー<math>6-アミノ]-4'-[2-m-スルホアニリノー4-ビス(ヒドロキシエチル)アミノー1,3,5-トリアジニルー<math>6-アミノ]スチルベンー2,2'-ジスルホン酸=四ナトリウム塩

[0049]

4, 4' ービス [2-p-スルホアニリノー4-ビス (ヒドロキシエチル) アミノー 1, 3, <math>5-トリアジニルー6-アミノ] スチルベンー 2, 2' ージスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4' -ビス [2-(2,5-i)スルホアニリノ)-4-iフェノキシアミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2' -ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4' -ビス [2-(2, 5-ジスルホアニリノ) -4-(p-メトキシカルボニルフェノキシ) アミノー1, 3, 5-トリアジニルー6-アミノ] スチル

ベン-2, 2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4' -ビス [2-(p-スルホフェノキシ)-4-ビス(ヒドロキシエチル) アミノ-1, <math>3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2' - ジスルホン酸=四ナトリウム塩

4, 4'-ビス〔2-(2,5-ジスルホアニリノ)-4-ホルマリニルアミノー1,3,5-トリアジニルー6-アミノ〕スチルベンー2,2'-ジスルホン酸=六ナトリウム塩

4, 4' -ビス [2-(2,5-i)スルホアニリノ)-4-iビス(ヒドロキシエチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジニル-6-アミノ] スチルベン-2, 2' -ジスルホン酸=六ナトリウム塩

[0050]

本発明の化合物を感圧複写紙に使用するには既知の画像保存安定剤、顕色剤あるいは増感剤を使用する場合と同様にして製造できる。例えば、公知の方法によりマイクロカプセル化した発色性染料を適当な分散剤によって分散し、紙に塗布して発色剤シートを作製する。また、顕色剤の分散液を紙に塗布して顕色剤シートを作製する。その際、本発明の化合物を画像保存安定剤として使用する場合には発色剤シートあるいは顕色剤シートのいずれの分散液中に分散して使用してもよい。このようにして作製された両シートを組合せて感圧複写紙が作製される。感圧複写紙としては、発色性染料の有機溶媒溶液を内包するマイクロカプセルを下面に塗布担持している上用紙と顕色剤(酸性物質)を上面に塗布担持している下用紙とからなるユニットでも、あるいはマイクロカプセルと顕色剤とが同一の紙面に塗布されているいわゆるセルフコンテントペーパーであってもよい。

[0051]

その際使用する顕色剤または本発明化合物と混合して使用する顕色剤としては 従来既知のものが用いられ、例えば酸性白土、活性白土、アパタルジャイト、ベ ントナイト、コロイダルシリカ、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、珪酸亜 鉛、珪酸錫、焼成カオリン、タルク等の無機酸性物質、蓚酸、マレイン酸、酒石 酸、クエン酸、コハク酸、スイアリン酸等の脂肪族カルボン酸、安息香酸、ptertーブチル安息香酸、フタル酸、没食子酸、サリチル酸、3-イソプロピ ルサリチル酸、3-フェニルサリチル酸、3-シクロヘキシルサリチル酸、3,5-ジーtert-ブチルサリチル酸、3-メチル-5-ベンジルサリチル酸、3-フェニル-5-(2,2-ジメチルベンジル)サリチル酸、3,5-ジー(2-メチルベンジル)サリチル酸、2-ヒドロキシ-1-ベンジル-3-ナフトエ酸等の芳香族カルボン酸、これら芳香族カルボン酸の亜鉛、マグネシウム、アルミニウム、チタン等の金属塩、p-フェニルフェノールーホルマリン樹脂、p-ブチルフェノールーアセチレン樹脂等のフェノール樹脂系顕色剤、これらフェノール樹脂系顕色剤と上記芳香族カルボン酸の金属塩との混合物等を挙げることができる。

[0052]

【実施例】

以下、本発明の記録材料について実施例を挙げて詳細に説明するが、本発明は 必ずしもこれだけに限定されるものではない。なお、以下に示す部は重量基準で ある。

実施例10 (感熱記録紙の作製)

染料分散液(A液)

3-ジ-n-ブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 16部 ポリビニルアルコール <math>10% 水溶液 84部

顕色剤分散液(B液)

 4^{\prime} - ヒドロキシー 2 - (4 - ヒドロキシフェニルスルホニル) アセトフェノン (化合物 No. 108) 16部

ポリビニルアルコール10%水溶液 84部

填料分散液(C液)

炭酸カルシウム27.8部ポリビニルアルコール10%水溶液26.2部水71部

[0053]

塗布液は、A~C液の各組成の混合物をそれぞれサンドグラインダーで充分に 摩砕して、A~C液の各成分の分散液を調整し、A液1重量部、B液2重量部、 C液4重量部を混合して調整した。この塗布液をワイヤーロッド(No.12)を使用して白色紙に塗布・乾燥した後、カレンダー掛け処理をして、感熱記録紙を作製した(塗布量は乾燥重量で約5.5 g/m^2)。

[0054]

実施例11

実施例10の顕色剤の代りに3´ーヒドロキシー2ー(4ーヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノン(化合物No.60)を用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0055]

実施例12

実施例10の顕色剤の代りに2´ー(4ーヒドロキシフェニルスルホニル)アセトアニリド(化合物No.159)を用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0056]

実施例13

実施例10の顕色剤の代りに2´ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)ー4ースルファモイルアセトアニリド(No. 244)を用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0057]

実施例14

実施例10の顕色剤の代りに2´ー(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-メトキシアセトアニリド(No. 199)を用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0058]

実施例15

実施例10の顕色剤の代りに2´ー(4ーヒドロキシフェニルチオ)ー2ーヒドロキシアセトアニリド(No. 253)を用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0059]



実施例10の顕色剤の代りに2-(4-ヒドロキシフェニルチオ)-N, N-ジフェニルアセトアミド(No. 250)を用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0060]

比較例1

実施例10の顕色剤の代りに4-ヒドロキシ-4'-イソプロポキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0061]

比較例2

実施例10の顕色剤の代りに2,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0062]

比較例3 (特許公報2615073号記載の化合物)

実施例10の顕色剤の代りに2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノンを用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0063]

比較例4(特開平2-204091号公報記載の化合物)

実施例10の顕色剤の代りに3',4'-ジヒドロキシ-2-(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)アセトフェノンを用いた以外は、実施例10と同様にして本発明の感熱記録材料を作成した。

[0064]

試験例1 (発色感度の比較)

実施例10~12、比較例1~4で作製した感熱記録紙について、感熱紙発色 試験装置(大倉電気製 TH-PMD型)を使用し、1ドットあたり0.38m J、0.50mJの条件で発色させその印字濃度をマクベス濃度計RD-514 で測定した。その結果を第3表に示した。 [0065]

【表301】

第3表

《発色感度の評価結果》

光色競技の計		ギー量
	0.38mj/dot	0.50mj/dot
実施例10	0.36	0.82
実施例11	0.42	0.90
実施例12	0.36	0.90
実施例13	0.11	0.29
実施例14	0.85	1.21 🛴
実施例15	0.33	0.94,36
実施例16	0.14	0.40
比較例1	0.85	1.19
比較例2	0.57	1.15
比較例3	0.88*	1.19
比較例4	0.21	0.47

※数値はマクベス値を表す。

[0066]

試験例2 (耐湿熱性試験)

実施例10~12、比較例1~4で作製した感熱記録紙について、試験例1 と同様にして発色させた。その飽和発色させた発色画像について恒温恒湿槽GL -42型(二葉科学製)、中、50℃、湿度80%の条件で耐湿熱性試験を行い、 2、24時間後の発色画像濃度を測定した。その結果を第4表に示した。

[0067]

試験例3 (耐光試験)

実施例10~12、比較例1~4で作製した感熱記録紙について、試験例1と



同様にして発色させた。その発色画像について耐光試験機(スガ試験機(株)製、紫外線ロングライフフェードメエーター FAL-5型)を使用して耐光性試験を行い、48時間後の発色画像濃度を測定した。その結果を第4表に示した。

[0068]

【表401】

[0069]

【発明の効果】

本発明のフェノール性化合物を顕色剤として用いた記録材料は、従来知られている記録材料よりも画像の保存安定性が向上し、発色の感度、地肌並びに画像の

数値はマクベス値を要し、く>内は画像残存率を表す。

Ж

保存性に優れる記録材料を得ることができる。

【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 発色感度が高く、かつ地肌及び画像の保存性が優れた記録材料を提供すること。

【解決手段】 記録材料に、一般式[I]

【化1】

$$\begin{array}{c}
R^{3} \\
P + \begin{pmatrix} R^{1} \\ C \\ R^{2} \end{pmatrix} = S(O)_{m} - \begin{pmatrix} R^{5} \\ R^{6} \end{pmatrix}$$
[I]

[式中、 R^1 、 R^2 は、水素原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基を表し、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 は、水素原子、水酸基、カルボキシル基、ハロゲン原子、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基等を表し、

YはCOまたはNR⁷COを表し、

 \mathbb{R}^7 は水素原子、 \mathbb{C}_1 ~ \mathbb{C}_6 アルキル基、置換されていてもよいフェニル基、置換されていてもよいベンジル基を表し、

mは0または1、2の整数を表し、

nは1~6の整数を表し、

 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ同一でも相異なっていてもよい。

ただし、YがCOのとき、R 3 、R 4 のどちらか一方は水酸基であり、二つが同時に水酸基であることはない。

 $YがNR^7CO$ のとき、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 のうち少なくとも一つは水酸基である。] で表されるフェノール性化合物の少なくとも一種を含有させることにより解決できる。

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2000-037488

受付番号

50000171192

書類名

特許願

担当官

第二担当上席

0091

作成日

平成12年 2月21日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成12年 2月16日

出願人履歴情報

識別番号

[000004307]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町2丁目2番1号

氏 名

日本曹達株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)